

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 60 546.0

Anmeldetag:

22. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH, 81543 München/DE

Bezeichnung:

Leuchtstoff und Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff

IPC:

C 09 K, H 01 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. Februar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Holß



Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH., München

Titel: Leuchtstoff und Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff

Technisches Gebiet

Die Erfindung geht aus von einem Leuchtstoff und Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um einen Granat-basierten Leuchtstoff, der sich zur Anwendung bei Lichtquellen wie LEDs und Lampen eignet.

Stand der Technik

- 5 Aus der DE-GM 201 08 013 ist bereits ein Leuchtstoff und Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff bekannt, bei dem ein Leuchtstoff ein Granat bestimmter Seltene Erden ist. die Anwendung verschiedener Seltene Erden gibt die Möglichkeit, den Farbort des Leuchtstoffs in gewissen Grenzen einzustellen. Allerdings sind derartige Leuchtstoffe, wenn nicht Y die hauptsächliche Komponente des von Seltene Erden-
- 10 besetzten Gitterplatzes darstellt, wenig stabil oder sie besitzen wenig Effizienz oder nur geringe Absorptionsfähigkeit. Zwar kann im Granat Al durch Ga teilweise ersetzt werden. insbesondere bei diesen bekannten Leuchtstoffen mit Farbort im Grünen Spektralbereich ist die Anregbarkeit und damit einhergehend die Effizienz der Kon-
- 15 version nicht zufriedenstellend. Eine weitere Beschränkung des gewünschten Farborts eines bekannten Granat-Leuchtstoffs zur Realisierung einer weißen LED liegt darin, dass des öfteren eine relativ hohe Cer-Konzentration dafür erforderlich ist, die jedoch herstellungstechnisch nur sehr aufwendig zu realisieren ist.

- Bisher mussten zur Realisierung bestimmter Farborte, die beispielsweise einer neut-
- 20 ralweißen oder warmweißen Lichtfarbe entsprechen, die Kombination mehrerer Leuchtstoffe angewendet werden. Dieses Zweikomponenten-System hat prinzipiell mehrere Nachteile: Der langwelligere Leuchtstoff absorbiert i. allg. die Emission des kürzerwelligeren. Des weiteren müssen die Partikelgrößen der Leuchtstoffe aufeinander abgestimmt sein, damit keine Agglomeration oder Sedimentation auftritt. Hinzu

kommt, dass die Leuchtstoffe in einem exakten Mischungsverhältnis sehr homogen gemischt werden müssen, um Farbortschwankungen zu vermeiden. Schließlich zeigen die bekannten Leuchtstoffe im allgemeinen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit, wodurch eine Farbortdrift beim Dimmen der LED oder unterschiedli-

5 chen Umgebungstemperaturen entstehen kann.

Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, der sich durch Robustheit und hohe Sensibilität für die Wahl des Farbort in einem weiten Bereich des Farbdigramms auszeichnet

Eine weitere Aufgabe ist die Herstellung eines hocheffizienten, stabilen Grünleucht-

10 stoffs mit Granatstruktur für den Einsatz in vollfarbtauglichen LEDs auf der Basis einer kurzwellig emittierenden, beispielsweise im Blauen emittierenden Primär-LED mit langer Lebensdauer ermöglicht.

Eine weitere Aufgabe ist die Herstellung eines hocheffizienten Granatleuchtstoffs mit genau abgestimmten Farbort für die photonische Anregung, insbesondere durch

15 weiße LEDs, sowie die Bereitstellung einer Lichtquelle, insbesondere einer weißen LED mit neutral- bis warmweißer Lichtfarbe mit nur einem Leuchtstoff als Konverter. Bei Verwendung eines einzigen Leuchtstoffs lassen sich Farbortschwankungen einschränken und die Produktion wird einfacher, da es keine Misch- und Sedimentationsprobleme gibt. Selbstverständlich kann der Leuchtstoff auch zusammen mit an-

20 deren Leuchtstoffen für die Bereitstellung einer Lichtquelle verwendet werden.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Die erfindungsgemäße Substitution von Al^{3+} durch Si^{4+} führt in Leuchtstoff-

25 Systemen mit Granatstruktur, beispielsweise $\text{Y}(\text{Al},\text{Ga})\text{G}:\text{Ce}$ zu einer ausgeprägten Farbortverschiebung. Dabei ist immer eine weitere Komponente aus Gründen der Ladungskompensation erforderlich, weil Si ein vierwertiges Ion, Al aber ein dreiwertiges Ion ist. Aus diesem Grund hat man bisher immer nur den naheliegenden Weg versucht, Al durch andere dreiwertige Ionen wie Ga oder In zu ersetzen, die denselben Gitterplatz belegen.

Für die Realisierung gibt es mehrere Wege. In einer Ausführungsform wird gleichzeitig mit Si ein Ion eingeführt, das denselben Gitterplatz belegt, jedoch eine Wertigkeit unter 3 besitzt, also ein ein- oder zweiwertiges Ion wie beispielsweise Mg^{2+} . Eine andere Möglichkeit ist beispielsweise Be^{2+} . In diesen Fällen wird das Ersatzion häufig als Oxid eingeführt, so dass wegen der Granatstruktur keine weitere Ladungskompensation beachtet werden muss.

In einer zweiten Ausführungsform wird ein anderer Weg eingeschlagen, indem gleichzeitig mit Si ein Ion eingeführt wird, das einen anderen Gitterplatz mit entgegengesetzter Ladungspolarität belegt. Aufgrund der anderen Ladungspolarität ist der Wahl der Wertigkeit in diesem Fall keine Beschränkung auferlegt. Besonders bevorzugt ist für diesen Fall der Ersatz von Sauerstoff (als O^{2-} zu verstehen) durch Stickstoff (als N^{3-} zu verstehen).

Bevorzugt eignen sich generell Ionen, deren Radius möglichst nahe am Radius des zu ersetzenden Ions liegt. In der Praxis zeigt sich, dass im Falle eines größeren Radius diese Grenze bei 30 %, also einem 1,3 -fach höheren Radius liegt. Im Falle eines Ions, dessen Radius kleiner als der des zu ersetzenden Ions ist, ist diese Grenze deutlich weniger kritisch.

Diese Substitution unter Beibehaltung der Granatstruktur hat nichts mit den neuartigen Nitridosilikaten zu tun, die zwar aus ähnlichen Einzelkomponenten aufgebaut sein können, jedoch völlig andere Stöchiometrie, Gitterstruktur und Emissionsverhalten besitzen; eine typische Gitterstruktur ist α -Sialon, siehe „On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials“, van Krevel, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, Kapitel 2.

Im einzelnen zeigt sich bei gleichzeitiger Ladungskompensation durch einen Austausch von O^{2-} durch N^{3-} überraschenderweise eine deutlich kurzwelligere Emission als bei entsprechendem Granat mit konventionellem Teilersatz des Al durch Ga, also $Y(Al,Ga)G:Ce$, wie bisher in der Literatur bekannt. Dabei wird die hohe Quanteneffizienz des reinen $YAG:Ce$ -Leuchtstoffs nahezu beibehalten. Es lassen sich beispielsweise Leuchtstoffe mit 4 mol% Cer als Aktivator und einer Dominanzwellenlänge zwischen 559 nm und 573 nm mit einer Quanteneffizienz von ca. 85-90% synthetisiert. Ohne die Verwendung des Siliziums müsste die Cer-Dotierung sehr stark reduziert werden, um vergleichbare Dominanzwellenlängen zu erreichen. Bei

4% Cer-Dotierung wurde in der Praxis als kürzeste Dominanzwellenlänge 563 nm erreicht. Die Cer-Dotierung liegt im Bereich 0,1 bis 10 %.

Überraschenderweise wirkt die Substitution in rein Al-haltigen Granat-Leuchtstoffen vom Typ (Y,Tb,Gd)AG:Ce anders. Durch geringe Substitution (< 1 mol%) von Al durch Si in YAG:Ce lässt sich die Dominanzwellenlänge um einige Nanometer zu längeren Wellenlängen hin verschieben, ohne dass die Effizienz des Leuchtstoffs abnimmt. Dadurch ist es möglich, den Weißfarbort der Standard-Weiß-LED „optimal“ einzustellen, ohne einen zweiten, in aller Regel ineffizienteren Leuchtstoff zur Farbkorrektur einsetzen zu müssen.

10 Erhöht man den Siliziumgehalt bis zu 20 mol-%, insbesondere im Bereich 1-20 mol-%, bevorzugt bis 10 mol-%, so erhält man eine immer deutlicher erkennbare rote Cer-Emission. Die Dominanzwellenlänge verschiebt sich dadurch auf bis zu 584 nm. Es zeigt sich, dass sich unter Verwendung eines solchen Leuchtstoffs beispielsweise eine Warmweiß-LED mit Farbtemperatur von ca. 3200 K und einem Ra-Wert um 15 75-80 mit nur einem Leuchtstoff herstellen lässt. Die Quanteneffizienz des Leuchtstoffs steigt mit abnehmendem Si-Gehalt. Die entsprechende LED-Effizienz steigt daher mit zunehmender Farbtemperatur. Es lassen sich Lichtquellen realisieren, die im Bereich der Lichtfarben tageslichtähnlich über neutralweiß bis warmweiß liegen, insbesondere im Bereich einer Farbtemperatur 2600 bis 6500 K.

20 Unter Granatstruktur ist hier selbstverständlich auch eine geringfügig vom Idealfall des Granats abweichende, auf Fehlstellen oder Gitterstörungen beruhende Struktur gemeint, solange dieser Kristall die typische Granatstruktur beibehält.

Ein typischer erfindungsgemäßer Leuchtstoff hat die Granatstruktur A₃B₅O₁₂:D mit der neuartigen Modifikation A_{3-u}B_{5-v}Si_xO_{12-w}:D, wobei gilt $x = u + v + w$, beispielsweise 25 A₃B_{5-x}Si_xO_{12-y}:D, mit

A = Seltenerdmetall (SE) ausgewählt aus der Gruppe Y, Gd, Tb, La, Lu einzeln oder in Kombination;

B = Al, Ga, In einzeln oder in Kombination;

D = Aktivator, der SE ersetzt, ausgewählt aus der Gruppe Ce, Pr, Eu einzeln oder in 30 Kombination;

K = Ladungskompensator, insbesondere ausgewählt aus Mg^{2+} , Be^{2+} und N^{3-} , der die Ladungsfehlانpassung des Si ausgleicht.

Dabei gilt $0 < x \leq 1$ sowie $0 \leq y \leq 2x$.

Der Wert von y hängt von den Einzelheiten des Kristallaufbaus ab, insbesondere im
5 Falle K = N gilt $y = x$.

Dabei gibt es mehrere grundsätzliche Ausführungsform:

10 Zum ersten den Typ, bei dem Si das Element B ersetzt, wobei Si durch eine Föhre, nämlich einen Sauerstoff ersetzenden Mechanismus, beispielsweise mittels Stickstoff, eingebracht wird, so dass für die Stöchiometrie gilt: $A_3B_{5-x}Si_x(O_{12-x}N_x)_O:D$, wobei der tiefgestellte Index O eine Aussage über den Gitterplatz O macht.

15 Zum zweiten den Typ, bei dem Si das Element B ersetzt, wobei Si durch einen die Ladung am Gitterplatz ausgleichenden Mechanismus eingebracht wird, so dass für die Stöchiometrie gilt: $A_3(B_{5-(x+y)}Si_xK_y)_BO_{12}:D$, wobei der tiefgestellte Index B eine Aussage über den Gitterplatz B macht. Beispielsweise wird Si zusammen mit Mg
eingetragen, und zwar beide über eine Sauerstoffverbindung als Föhre. Im Falle eines anderen Einbringens der Kodotierung K, beispielsweise mittels Stickstoff oder eines anderen Sauerstoff ersetzenden Elements, ergibt die resultierende Stöchiometrie eine Mischform zum ersten Typ, also beispielsweise $A_3(B_{5-x}Si_xK_y)_B(O_{12-y}N_y)_O:D$.

20 Zum dritten den Typ, bei dem Si das Element B ersetzt, wobei Si durch ein Element als Föhre eingebracht wird, das den Gitterplatz A ersetzt, also durch einen A ersetzenden Mechanismus eingebracht wird, so dass für die Stöchiometrie gilt: $(A_{3-y}K_y)_A(B_{5-x}Si_x)_BO_{12}:D$, wobei der tiefgestellte Index A, B, O eine Aussage über die Zugehörigkeit zu den Gitterplätzen macht. Hier ist insbesondere $x = y$. Dieses Ver-
25 halten kann sich insbesondere bei zweiwertigen Ionen zeigen.

Zum vierten den Typ, der den Ladungsausgleich allein durch Fehlstellenbildung kompensiert. In diesem Fall kann das Si mit Fehlstellen an allen Gitterplätzen einhergehen. Die Struktur ist dann: $A(3-x/3)B(5-x)Si_xO_{12-x}:D$.

Selbstverständlich können auch Mischformen all dieser Grundtypen auftreten. Die Dotierung D ist als Bestandteil des Gitterplatzes A aufzufassen.

Bevorzugt ist im Falle B = Al der Wert x zwischen $0,01 \leq x \leq 1$, bevorzugt ist im Falle B = (Al, Ga) mit einem Ga-Anteil von mindestens 20 mol-% von B der Wert von x im Bereich $0,05 \leq x \leq 0,25$. Je nach Umgebung wirkt der Zusatz von Si in der Granatstruktur rot- oder blau-verschiebend gegenüber einem gleichartigen Si-freien Granat. Noch überraschender ist der Befund, dass die Größe der Farbortverschiebung nicht eine eindeutige Funktion der Beigabe an Si ist, sondern sich eher im Sinne einer Relation verhält. Besonders große Verschiebungen lassen sich mit eher geringen Beimengungen an Si erreichen ($X = 0,08$ bis $0,23$). Das Verhalten im Einzelfall hängt zudem aber noch von dem Ladungskompensator K ab.

Der Ionenradius des Si ist vergleichbar groß wie der des Al, so dass es relativ leicht anstatt Al eingebaut werden kann. Dies ist einer der wesentlichen Punkte für das überraschend gute Funktionieren des Ersetzens. Dagegen ist der Ionenradius des Mg, das hier als Ladungskompensator dienen kann, merklich größer als von Al, so dass es weniger gut anstatt Al eingebaut werden kann. Daher kann mit dem System Si-Mg nur eine relativ kleine Menge an Si zugesetzt werden.

Dagegen ist das System Si mit N als Ladungskompensator deutlich weniger kritisch, weil das Stickstoff-Ion das etwa gleich große Sauerstoff-Ion ersetzt. Daher kann mit diesem System eine relativ große Menge an Si zugesetzt werden.

Vorteilhaft ist, dass dieser Mechanismus teilweise auch die Rolle des Aktivators D hinsichtlich einer Verschiebung des Farborts übernehmen kann, so dass relativ geringe Mengen an D, verglichen mit konventionellen Granaten, benötigt werden. Dies gilt insbesondere im Falle D = Ce.

Die Anregbarkeit der neuartigen Leuchtstoffe erstreckt sich zudem über einen weiten Bereich, der von etwa 250 nm, bevorzugt 300 nm, bis zu etwa 550 nm, bevorzugt 490 nm, reicht. Damit ist dieser Leuchtstoff nicht nur zur Anregung durch UV oder blau emittierende Primärlichtquellen wie LEDs oder konventionelle Entladungslampen auf Hg-Basis geeignet, sondern auch für Lichtquellen wie einer Entladungslampe auf Basis einer Indium-Niederdruckentladung, deren Resonanzlinien beispielsweise bei 304, 325, 410 und 451 nm liegen.

Das Emissionsverhalten hängt deutlich vom Ladungskompensator ab. Beispielsweise führt die Verwendung von Stickstoff zu einem erhöhten kovalenten Bindungsanteil, in der Literatur wird so ein Verhalten als sog. nephelauxetischer Effekt beschrieben. Dem kann gleichzeitig eine erhöhte Kristallfeldaufspaltung überlagert sein, bedingt beispielsweise durch die höhere Ladung des N^{3-} -Ions gegenüber dem O^{2-} -Ion. Das gegenüber Al^{3+} höher geladene Si^{4+} -Ion beeinflusst diese Effekte zusätzlich, die Zielrichtung hängt hier von den Details ab.

Der erfindungsgemäße Leuchtstoff eignet sich hervorragend als Grün-Leuchtstoff.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe ist, dass sie relativ wenig Temperaturlöschung zeigen. Überraschend ist, dass ein vierwertiges Ion wie Si ohne nennenswerte Effizienzverluste auf den Gitterplatz eines dreiwertigen Ions eingebaut werden kann.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- | | | |
|----|-------------|---|
| 15 | Figur 1 | ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle (LED) für weißes oder grünes Licht dient; |
| | Figur 2 | eine Beleuchtungseinheit mit Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung; |
| | Figur 3 | das Emissionsspektrum einer warmweißen LED mit Si-Granat; |
| 20 | Figur 4 | das Reflexionsverhalten eines Si-Granats; |
| | Figur 5 | das Emissionsverhalten eines Si-Granats; |
| | Figur 6 | das Emissionsverhalten eines weiteren Si-Granats; |
| | Figur 7 | das Emissionsverhalten eines weiteren Si-Granats; |
| | Figur 8 | die Verschiebung der dominanten Wellenlänge eines Si-Granats; |
| 25 | Figur 9 | ein Spektrum einer LED-Lampe |
| | Figur 10 | ein Spektrum einer LED-Lampe |
| | Figur 11 | ein Spektrum einer LED-Lampe |
| | Figur 12 | die Verschiebung der dominanten Wellenlänge eines Si-Granats; |
| | Figur 13 | das Farbdigramm für ein System blaue Primär-LED mit Si-Granat; |
| 30 | Figur 14-17 | ein Röntgendiffraktogramm für verschiedene Si-Granate. |

Bevorzugte Ausführung der Erfindung

Für den Einsatz in einer warmweißen LED zusammen mit einem GaInN-Chip wird beispielsweise ein Aufbau ähnlich wie in US 5 998 925 beschrieben verwendet. Der Aufbau einer derartigen Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 1 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement (Chip 1) des Typs InGaN mit einer Peak-Emissionswellenlänge von 460 nm mit einem ersten und zweiten elektrischen Anschluss 2,3, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Einer der Anschlüsse 3 ist über einen Bonddraht 14 mit dem Chip 1 verbunden. Die Ausnehmung hat eine Wand 17, die als Reflektor für die Primärstrahlung des Chips 1 dient. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (beispielsweise 80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (beispielsweise weniger als 15 Gew.-%) enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u.a. auf Aerosil. Die Leuchtstoffpigmente bestehen aus Pigmenten von Siliziumhaltigem Granat. Diese emittieren gelb und mischen sich zusammen mit einem Rest des nicht konvertierten Blau der Primärstrahlung zu weiß. Der gleiche Aufbau eignet sich auch zur Schaffung einer grün emittierenden LED, wobei die blaue Primärstrahlung vollständig konvertiert wird.

In Figur 2 ist ein Ausschnitt aus einer Flächenleuchte 20 als Beleuchtungseinheit gezeigt. Sie besteht aus einem gemeinsamen Träger 21, auf den ein quaderförmiges äußeres Gehäuse 22 aufgeklebt ist. Seine Oberseite ist mit einer gemeinsamen Abdeckung 23 versehen. Das quaderförmige Gehäuse besitzt Aussparungen, in denen einzelne Halbleiter-Bauelemente 24 untergebracht sind. Sie sind UV-emittierende Leuchtdioden mit einer Peakemission von typisch 340 nm. Die Umwandlung in weißes Licht erfolgt mittels Konversionsschichten, die direkt im Gießharz der einzelnen LED sitzen ähnlich wie in Figur 1 beschrieben oder Schichten 25, die auf allen der UV-Strahlung zugänglichen Flächen angebracht sind. Dazu zählen die innen liegenden Oberflächen der Seitenwände des Gehäuses, der Abdeckung und des Bodenteils. Die Konversionsschichten 25 bestehen aus drei Leuchtstoffen, die im roten, grünen und blauen Spektralbereich emittieren unter Benutzung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe.

Tab. 1 zeigt zunächst Ionenradien einiger wichtiger Elemente, die im Granat eingebaut werden. Die relativen Quanteneffizienzen QE einiger Si-Granate des Typs $Y(Al_{3-x}Si_xGa_2)O_{12}:Ce(4\%)$ sind in Tab. 2 gezeigt.

Figur 3 zeigt das Emissionsspektrum einer warmweißen LED, die einen einzigen Si-Granat als Konversionsmittel verwendet. Die Primärstrahlung ist 460 nm, womit eine Farbtemperatur von 3250 K und ein Farbwiedergabeindex von 80 erzielt wird.

Fig. 4 zeigt das Reflexionsverhalten eines Si-Granats als Funktion der Wellenlänge.

5 Es handelt sich um $\text{Y}_3\text{Al}_4,9\text{Si}_{0,1}\text{O}_{11,9}\text{N}_{0,1}:\text{Ce}$.

Figur 5 zeigt als Funktion der Wellenlänge (in nm) das Emissionsverhalten eines Si-Granats ($x=0,25$), nämlich $\text{Y}_3\text{Al}_{4,75}\text{Si}_{0,25}\text{O}_{11,75}\text{N}_{0,25}:\text{Ce}$ im direkten Vergleich mit dem Emissionsverhalten des gleichen Granats ohne Si-Zusatz ($x=0$), nämlich $\text{YAG}:\text{Ce}$. Erstaunlich ist die sehr große Verschiebung der Peakwellenlänge.

10 Figur 6 zeigt das Emissionsverhalten des Si-Granats $\text{Tb}(\text{Al}_4,5\text{Si}_{0,5})\text{O}_{11,5}\text{N}_{0,5}:\text{Ce}$ als Funktion der Wellenlänge. Figur 7 zeigt das Emissionsverhalten des Si-Granats $(\text{Y}_{0,55}\text{Gd}_{0,45})(\text{Al}_4,5\text{Si}_{0,5})\text{O}_{11,5}\text{N}_{0,5}:\text{Ce}$ als Funktion der Wellenlänge.

Figur 8 zeigt die Verschiebung der dominanten Wellenlänge (nm) als Funktion des Gehalts x an Si bei 460 nm für den Leuchtstoff $\text{Y}(\text{Al}_{5-x}\text{Si}_x)(\text{O}_{12-x}\text{N}_x):\text{Ce}$. Überraschend ist das Maximum bei etwa 0,25. Es liegt also keine lineare Funktion vor.

15 Figur 9 zeigt die Änderung der Effizienz und Emissionsbreite für verschiedene Leuchtstoffe des Typs $\text{Y}_{2,88}\text{Ce}_{0,12}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (also $\text{YAG}:\text{Ce}$) bei Austausch von AlO durch SiN .

Figur 10 zeigt die Änderung der Effizienz und Emissionsbreite für verschiedene Leuchtstoffe des Typs $\text{Y}_{2,88}\text{Ce}_{0,12}\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (also $\text{Y}(\text{Al,Ga})\text{G}:\text{Ce}$) bei Zugabe von Si als SiN im Austausch zu AlO . Überraschend verhält sich dieses System infolge der Galliumzugabe völlig anders als reines $\text{YAG}:\text{Ce}$.

20 Figur 11 zeigt als Funktion der Wellenlänge (in nm) das Emissionsverhalten eines Si-Granats ($x=0,25$), im direkten Vergleich mit dem Emissionsverhalten des gleichen Granats ohne Si-Zusatz ($x=0$), nämlich $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_2:\text{Ce}$. Erstaunlich ist nicht nur die große Verschiebung der Peakwellenlänge, sondern auch die Tatsache, dass sie genau in die entgegengesetzte Richtung wie in Figur 5 erfolgt. Die Details dieses ungewöhnlichen Verhaltens sind noch nicht vollständig verstanden.

Figur 12 zeigt die Verschiebung der dominanten Wellenlänge (nm) als Funktion des Gehalts x an Si bei 460 nm Anregung für den Leuchtstoff $\text{Y}(\text{Al}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Si}_x)\text{O}_{12}:\text{Ce}$. Überraschend ist das Maximum bei etwa 0,25. es liegt also keine lineare Funktion vor.

30

Figur 13 zeigt das Farbdigramm (CIE) mit den Koordinaten x , y für ein System aus blauer LED (Peakemission bei 450 bis 470 nm) und erfindungsgemäßen Si-Granaten. Es zeigt sich dass bei konventionellen Granaten nun erstmals Systeme mit warmweißer Lichtfarbe von typisch 3200 oder 2850 K oder darunter leicht mit einem einzigen Leuchtstoff realisiert werden können. Kandidaten dafür sind insbesondere Si-Granate auf Basis der Granate (Hohle Dreiecke) der Seltenerdmetalle Y, Tb und Gd, die mittels Si-Zugabe nach rechts zu längeren Wellenlängen hin verschoben werden können (gefüllte Dreiecke). Umgekehrt lassen sich gut grüne LEDs realisieren, indem Ga-haltige Granate (Al:Ga Verhältnis ist bevorzugt zwischen 0,5 und 2,5), ausgehend von YAG:Ce, mit Si beaufschlagt werden, wobei die Peakwellenlänge nach links zu kürzeren Wellenlängen hin wandert.

Si-Granate sind daher ideal zur maßgeschneiderten Anpassung an Kundenwünsche geeignet.

Figur 14 zeigt ein Röntgendiffraktogramm für YAG:Ce mit Si-Anteil $x=0,1$, das die typische Granatstruktur, verglichen mit konventionellem YAG:Ce, siehe untere Laufleiste, verdeutlicht. Figur 15 zeigt ähnliches für einen Si-Anteil von $x = 0,25$.

Figur 16 zeigt ein Röntgendiffraktogramm für $YAl_3Ga_2O_{12}:Ce$ mit Si-Anteil $x=0,25$, das die typische Granatstruktur, verglichen mit konventionellem YAG:Ce, siehe untere Laufleiste, verdeutlicht, wobei als zweite Laufleiste ein Yttriumoxinitrid angegeben ist, dessen Struktur aber nicht für den untersuchten Leuchtstoff passt. Figur 17 zeigt ähnliches für einen Si-Anteil von $x = 0,5$.

Ein typisches Herstellverfahren orientiert sich grundsätzlich an der üblichen Herstellung von YAG:Ce mit folgender beispielhafter Modifikation:

Der Ansatz wird entsprechend Tab. 3 wie folgt gewählt:

Dieser Ansatz wird ca. 40 min in einer Mörsermühle gemischt; anschließend wird er bei 1460 - 1560 °C für mehrere Stunden (typ. 3 h) geglüht. Die genaue Temperatur ist abhängig von der Zusammensetzung und vor allem von der Schmelzmittelzugabe. Typisch ist die Zugabe von Borsäure H_3BO_3 .

Tab. 1 Ionenradien (typischer Wert) in nm

	CN4 tetraedrisch	CN6 oktaedrisch	
Mg ²⁺	-	0,07	
Al ³⁺	0,04	0,05	
Ga ³⁺	0,05	0,06	
Si ⁴⁺	0,04	0,05	
O ²⁻	0,12	0,13	
N ³⁻	0,13	0,17	

Tab. 2 relative Quanteneffizienz für Y(Al_{3-x}Si_xGa₂)G:Ce bei 460 nm Anregung

X (Si)	Rel. QE in %	Dom. Wellenlänge (nm)	
0	100	566	
0,25	101	559	
0,50	103	560	
0,75	100	561	

5 Tab. 3

Komponente	Reinheit	Bezugsquelle	
Y ₂ O ₃	4N	Rhodia	
CeO ₂	3N5	Rhodia	
Al ₂ O ₃	4N	Alfa A	
Ga ₂ O ₃	5N	Alfa A	
SiO ₂	Aerosil	Ox 50	
H ₃ BO ₃		Merck	

Ansprüche

1. Leuchtstoff mit Granatstruktur des Typs $A_3B_5O_{12}:D$ dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Komponente B durch Si mit einem Anteil von x ersetzt ist, wobei zum Ladungsausgleich eine weitere Komponente K eingebaut sein kann, wobei A = Seltenerdmetall und B = Al, Ga allein oder in Kombination, sowie D = Seltenerdmetall
- 5 2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A = Y, Tb, Gd, La, Lu allein oder in Kombination.
3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass D = Ce, Pr, Eu allein oder in Kombination.
4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $x \leq 1$.
- 10 5. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ladungskompensatoren eines der Elemente Mg, N oder Be fungiert.
6. Leuchtstoff nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff die Stöchiometrie $A_3B_5-xSi_xKyO_{12-y}:D$ besitzt, mit $y \leq 2x$.
7. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $x = 0,1$ bis $0,5$.
- 15 8. Leuchtstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass $K = N$ und $x = y$.
9. Lichtquelle mit einem Leuchtstoff nach Anspruch 1, wobei die Primäremission der Lichtquelle, die zur Anregung des Leuchtstoffs dient, im Bereich 250 bis 550 nm liegt.

Zusammenfassung

Leuchtstoff und Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff

Ein Leuchtstoff mit Granatstruktur zeichnet sich durch die Zugabe von Si aus. Er eignet sich vor allem zur photonischen Anregung durch Lichtquellen mit einer Emission zwischen 250 und 550 nm.

Fig. 3



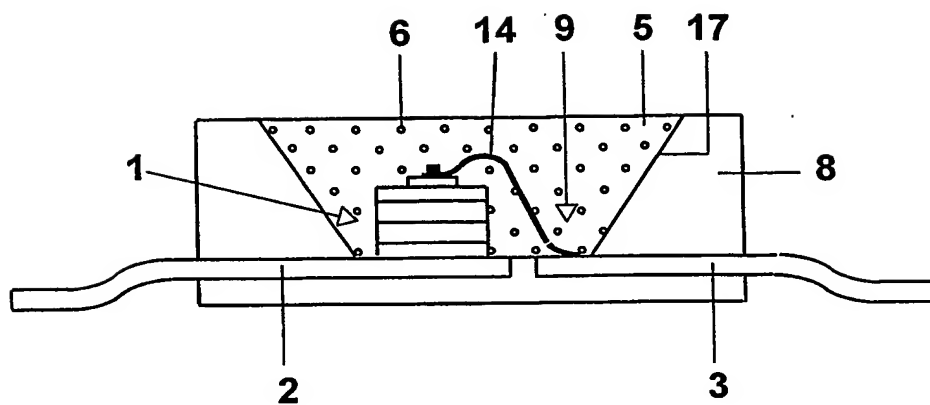


FIG. 1

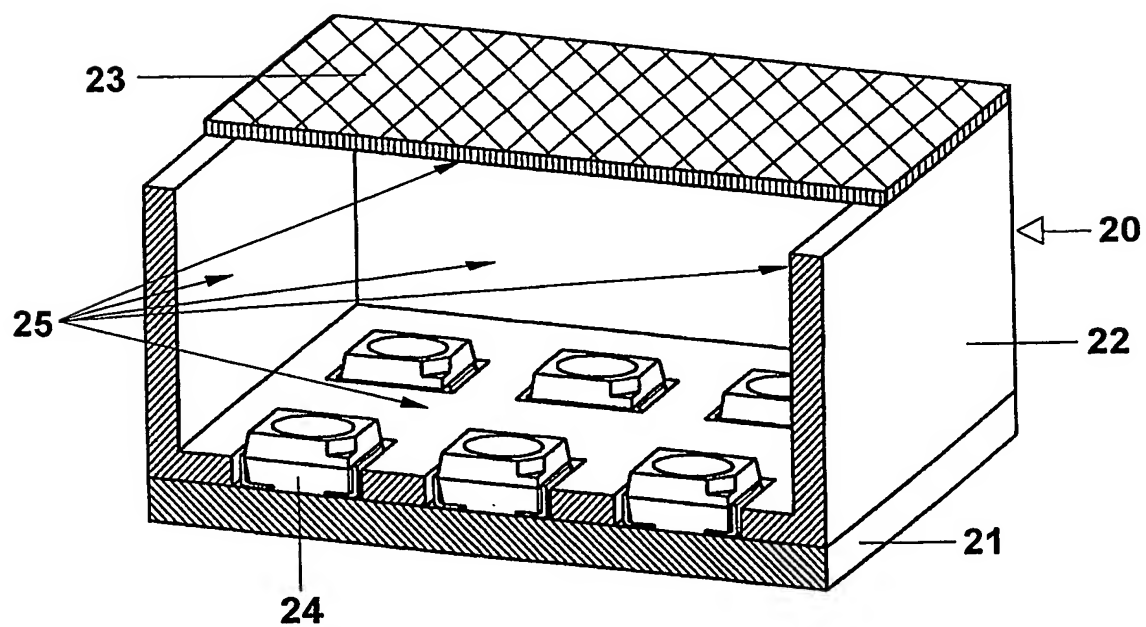


FIG. 2

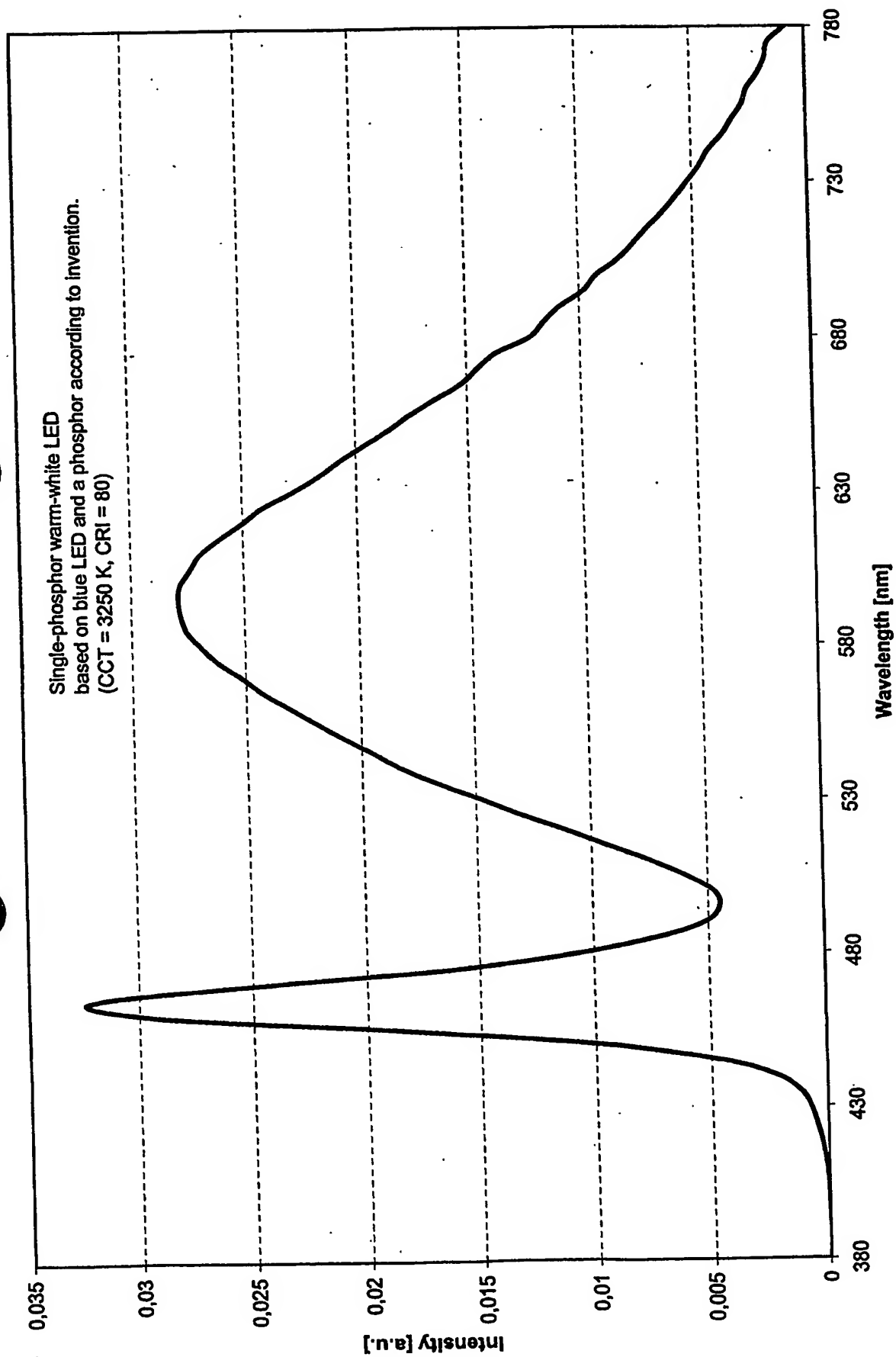


FIG. 3

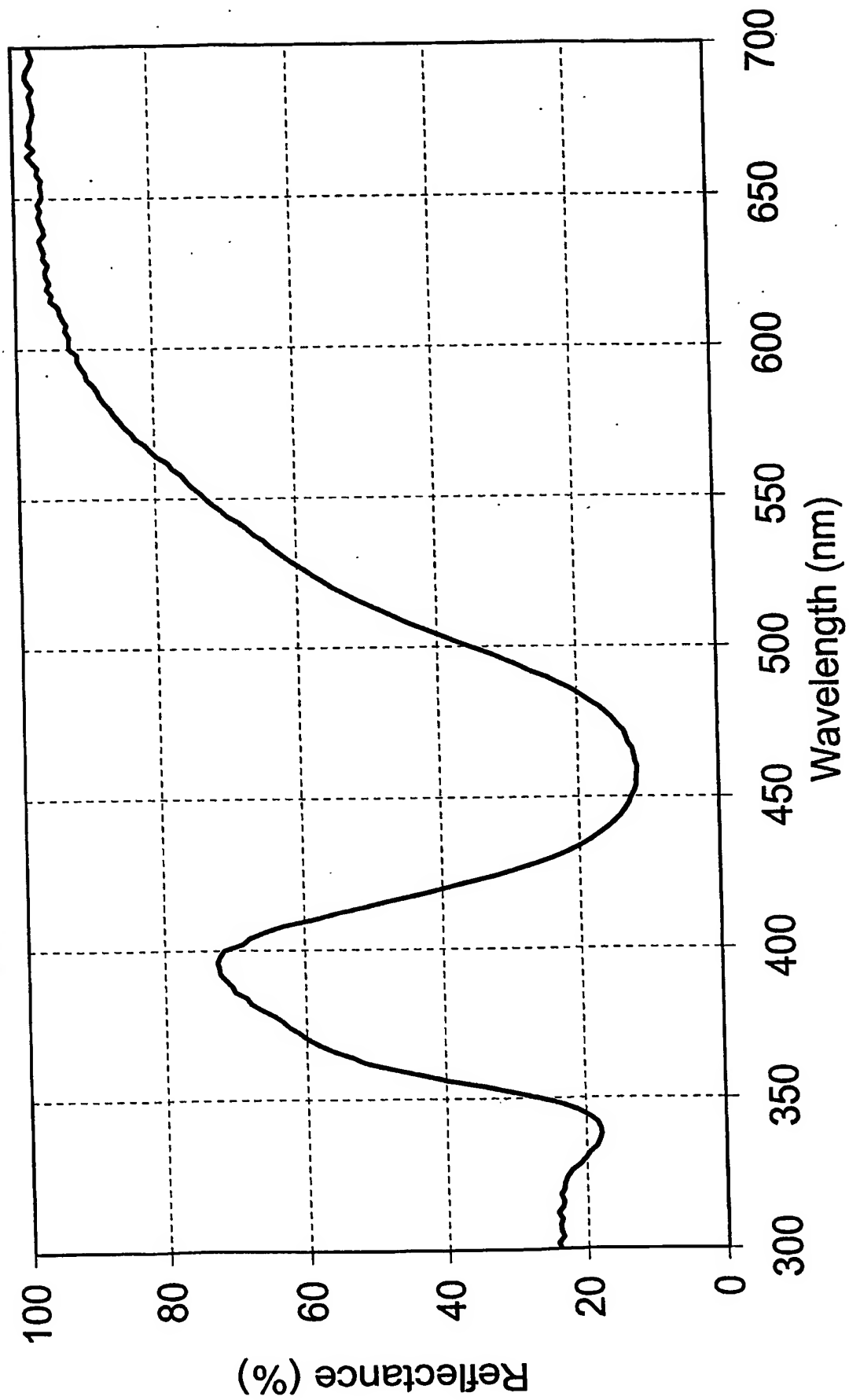


FIG. 4

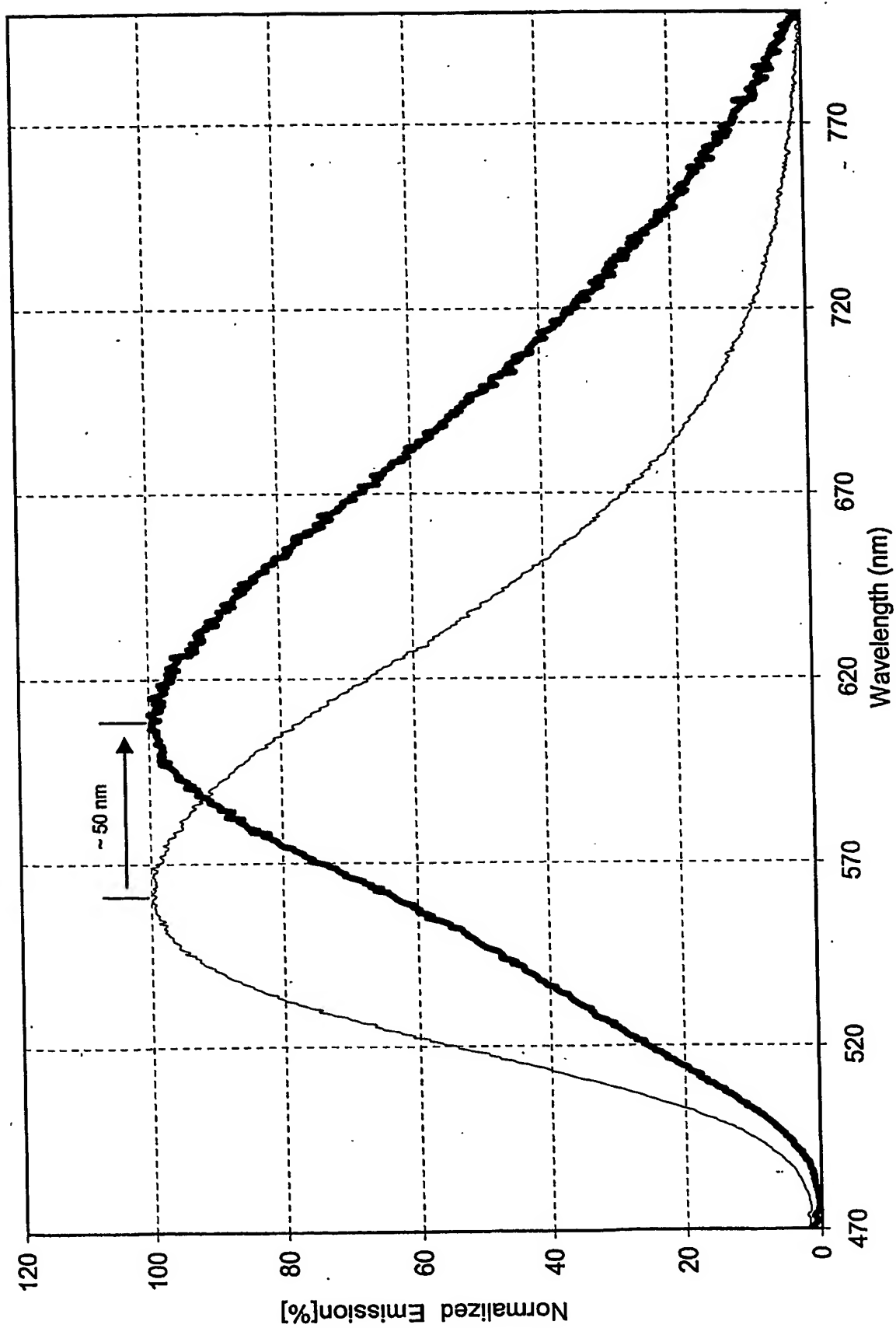


FIG. 5



Emission



Tb($\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{0.5}$)G:Ce

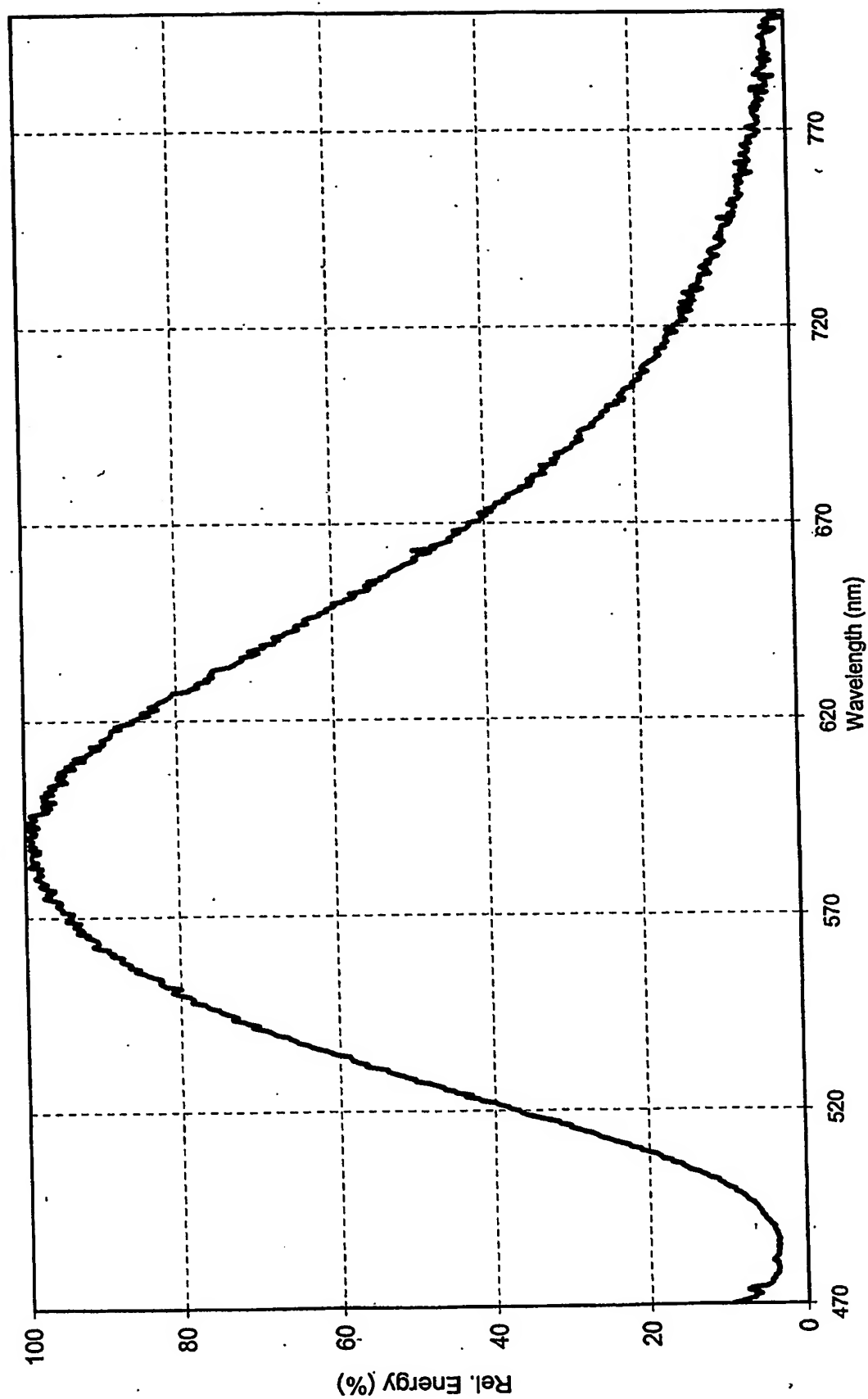


FIG. 6

Emission

$(Y_{0.55}Gd_{0.45})(Al_{4.5}Si_{0.5})G:Ce$

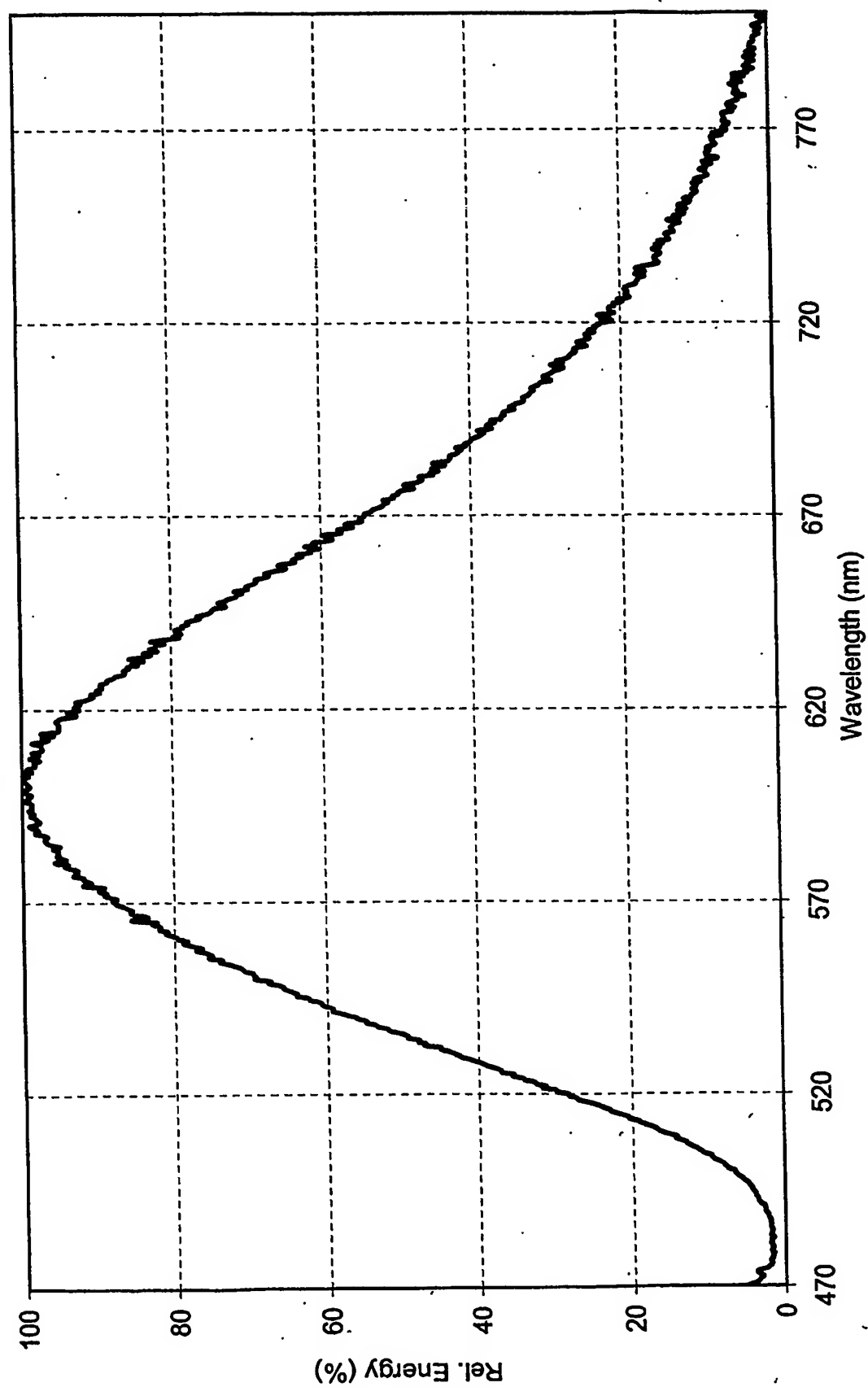


FIG. 7

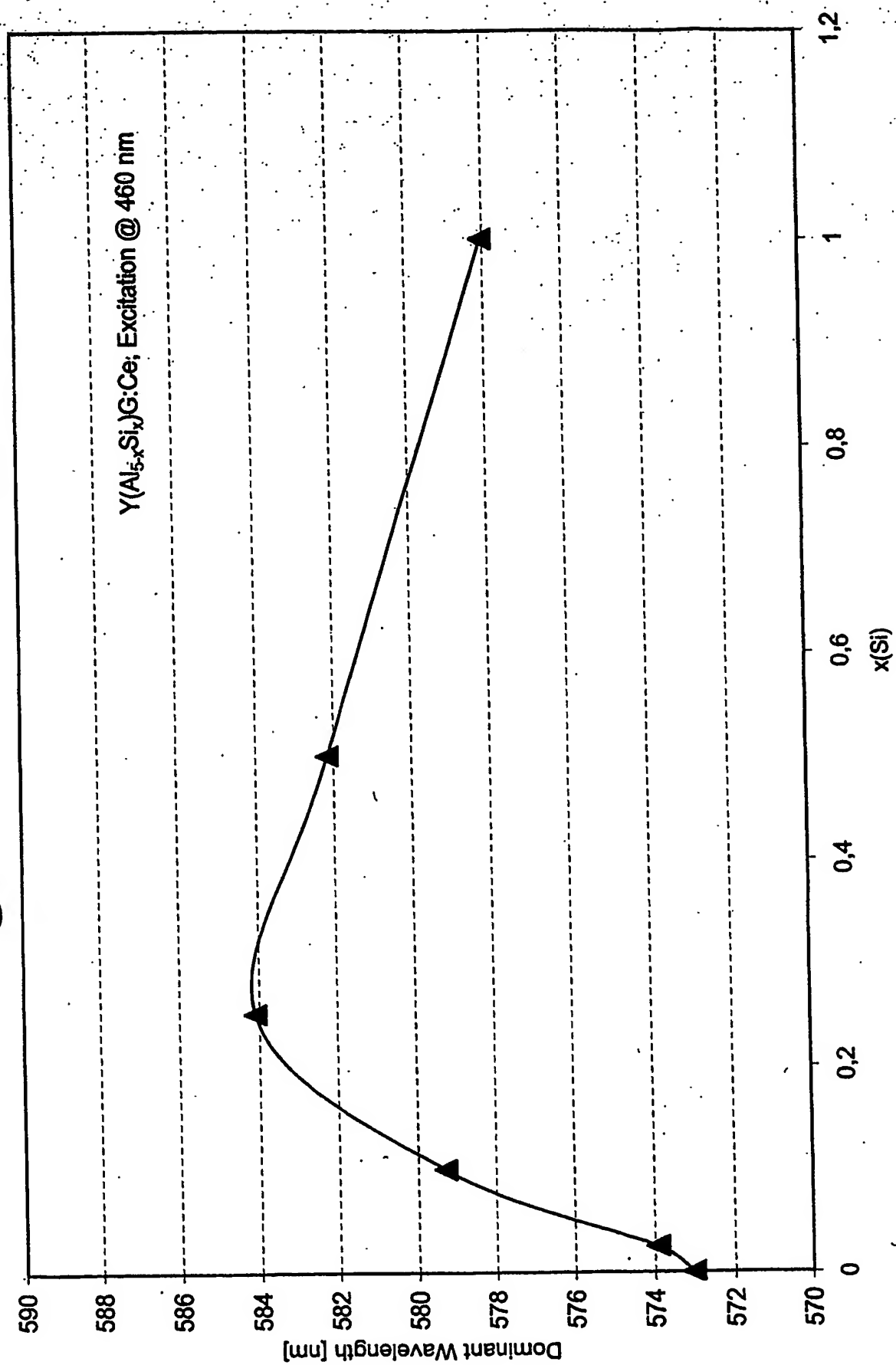


FIG. 8

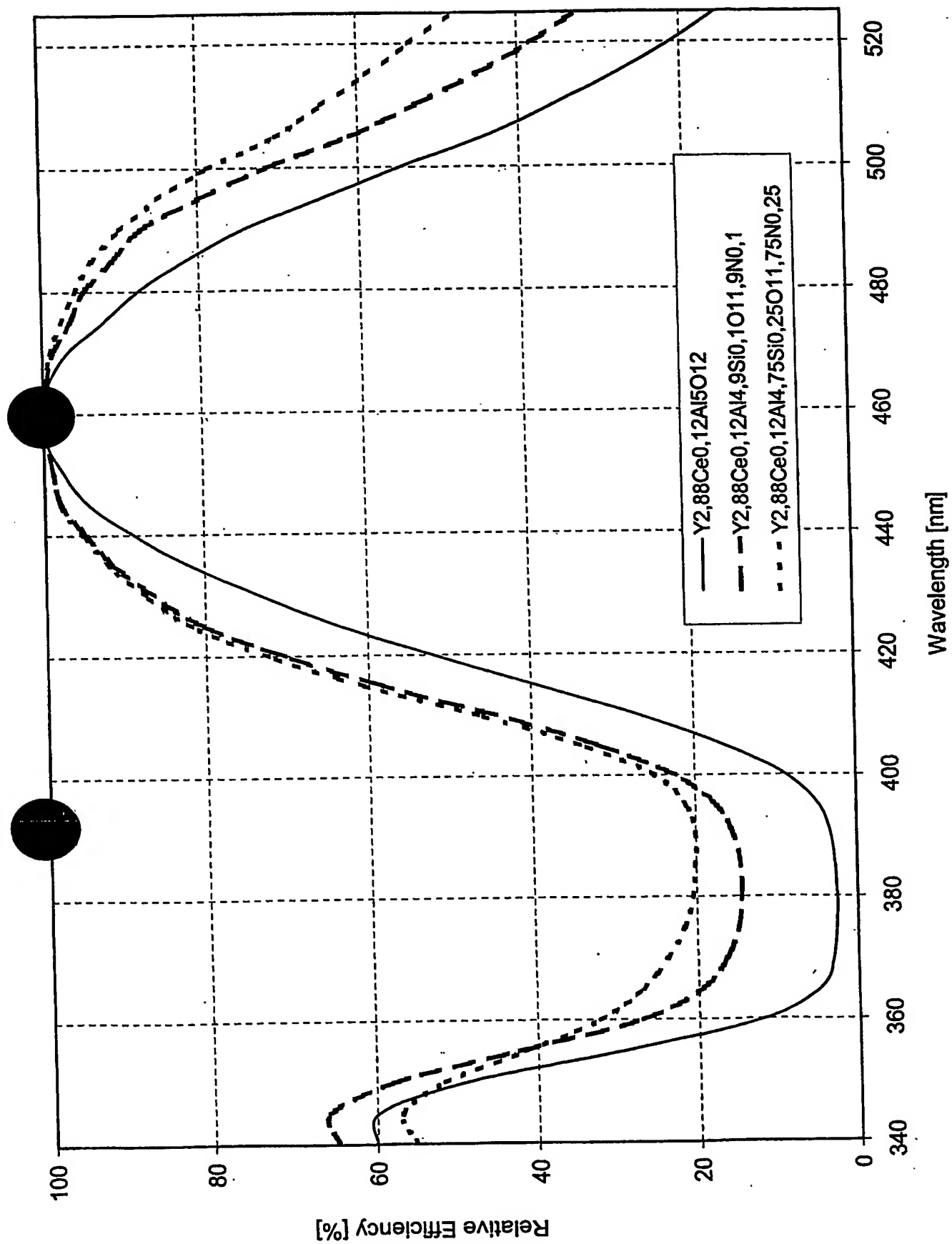


FIG. 9

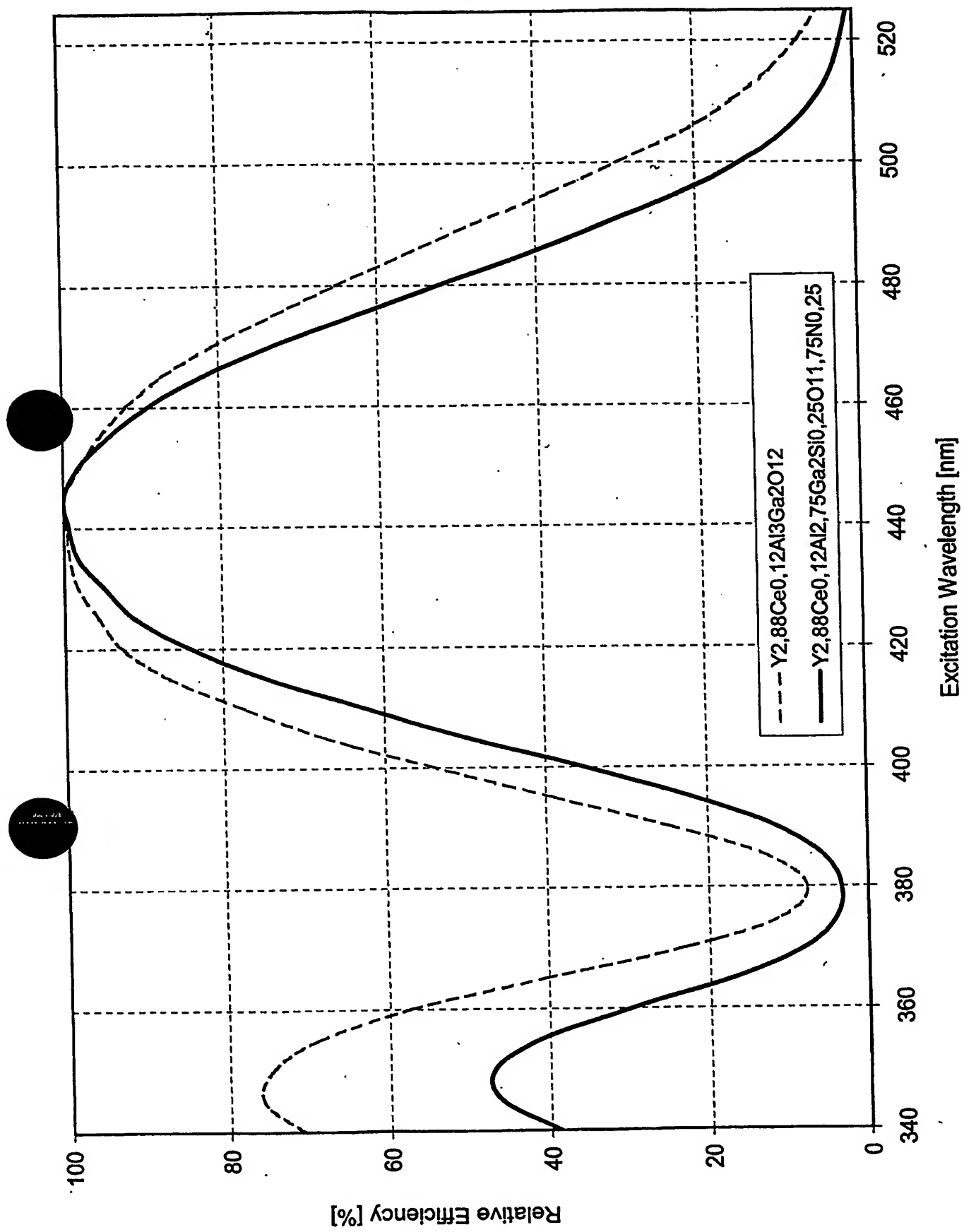


FIG. 10

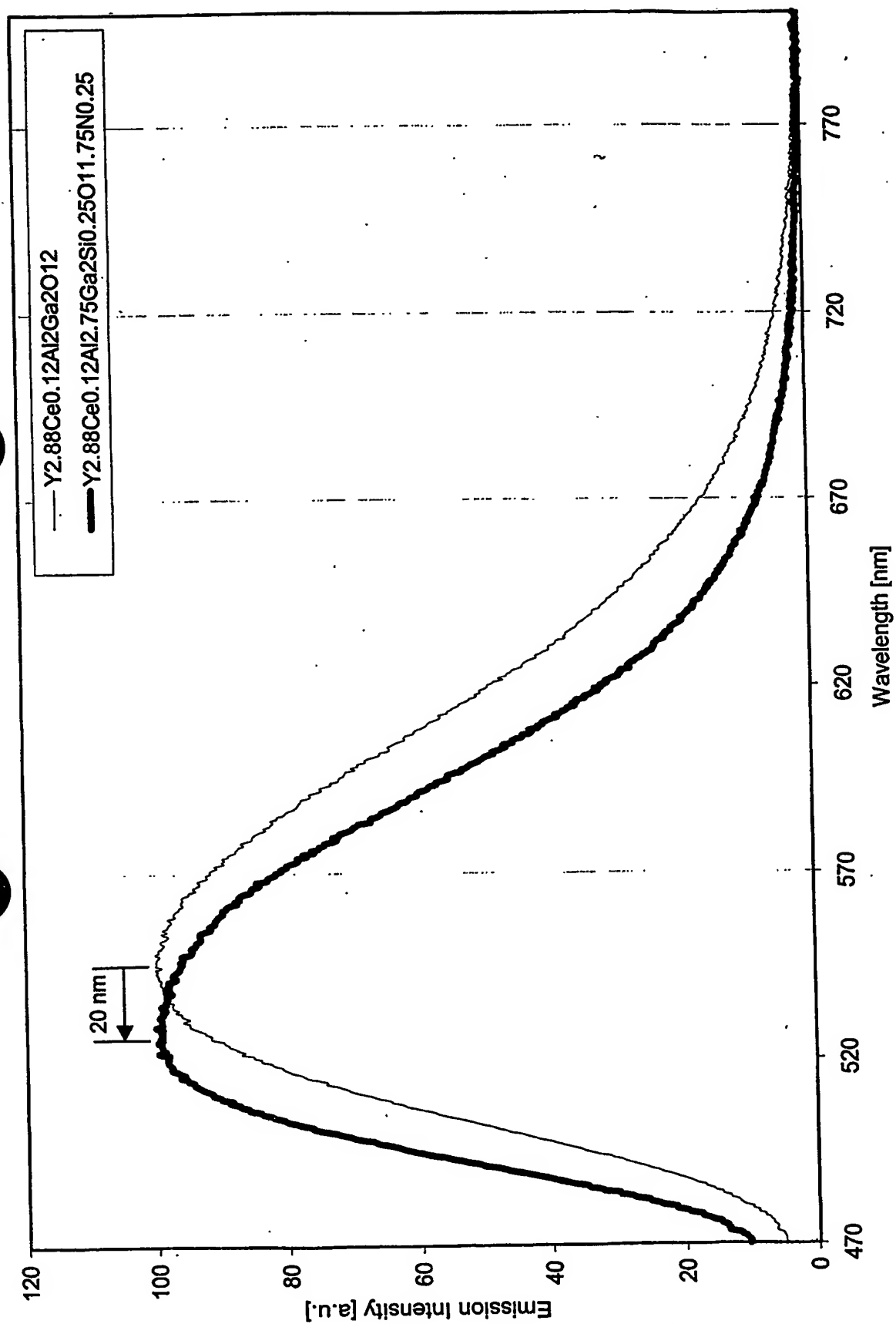


FIG. 11

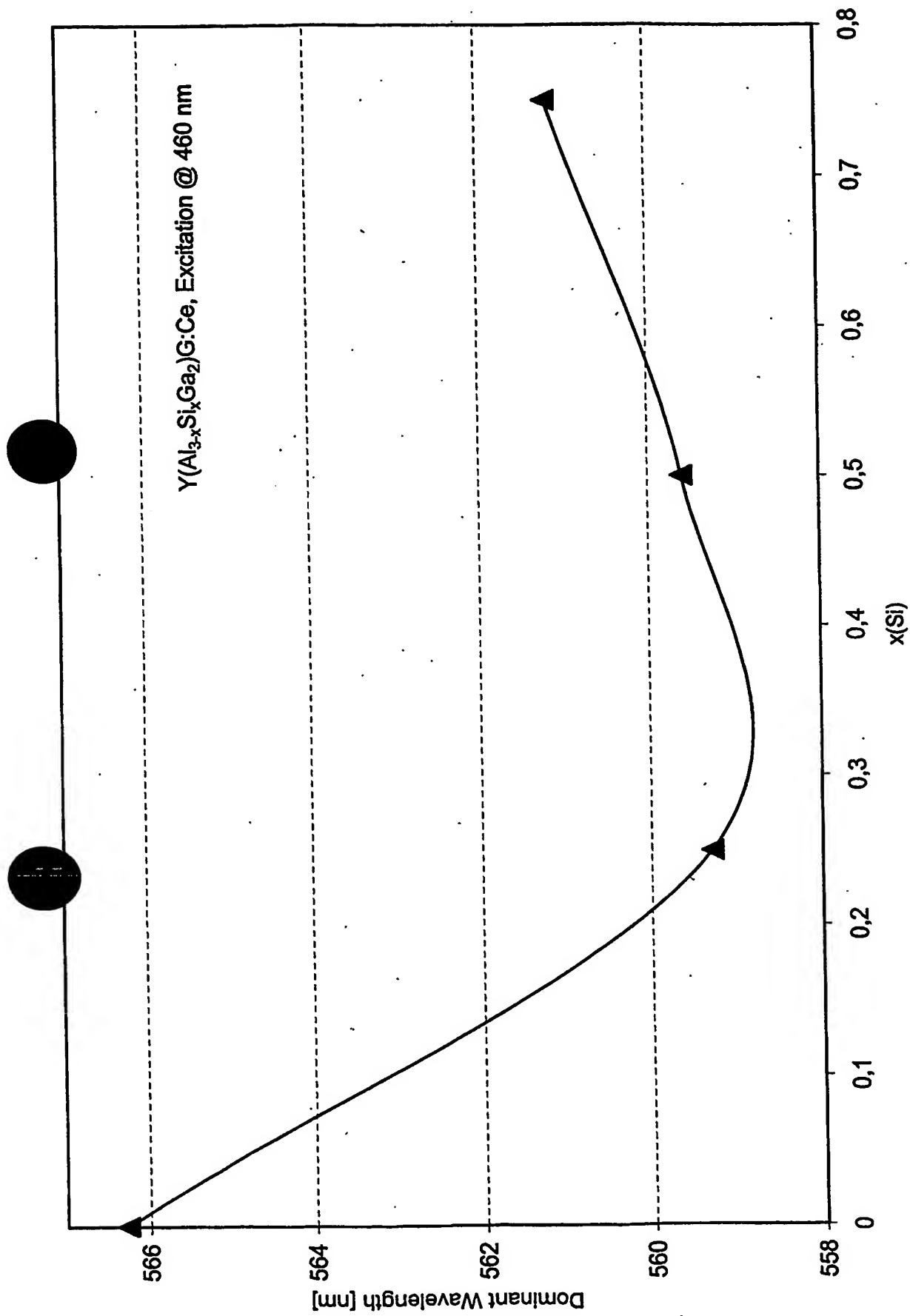


FIG. 12

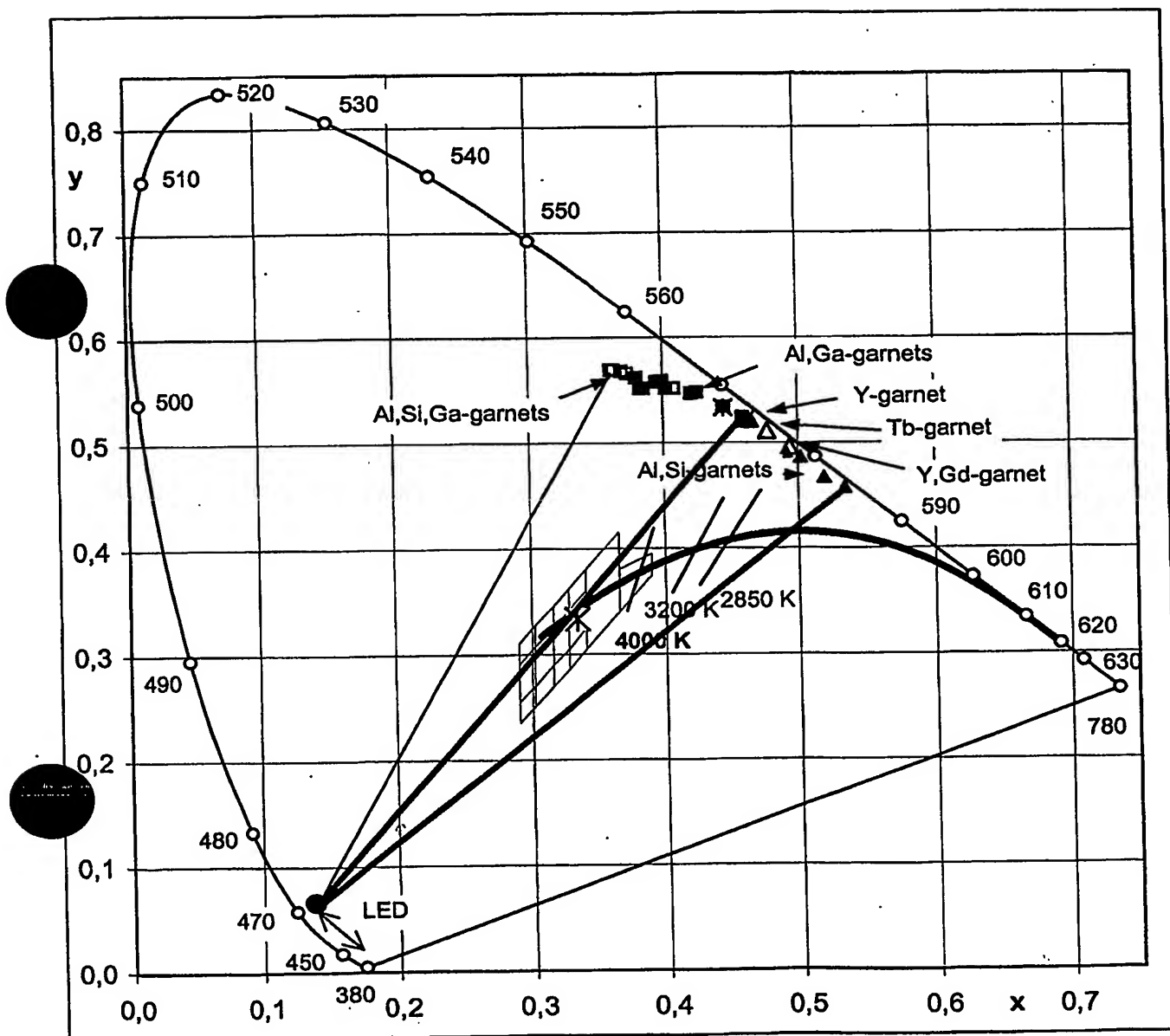
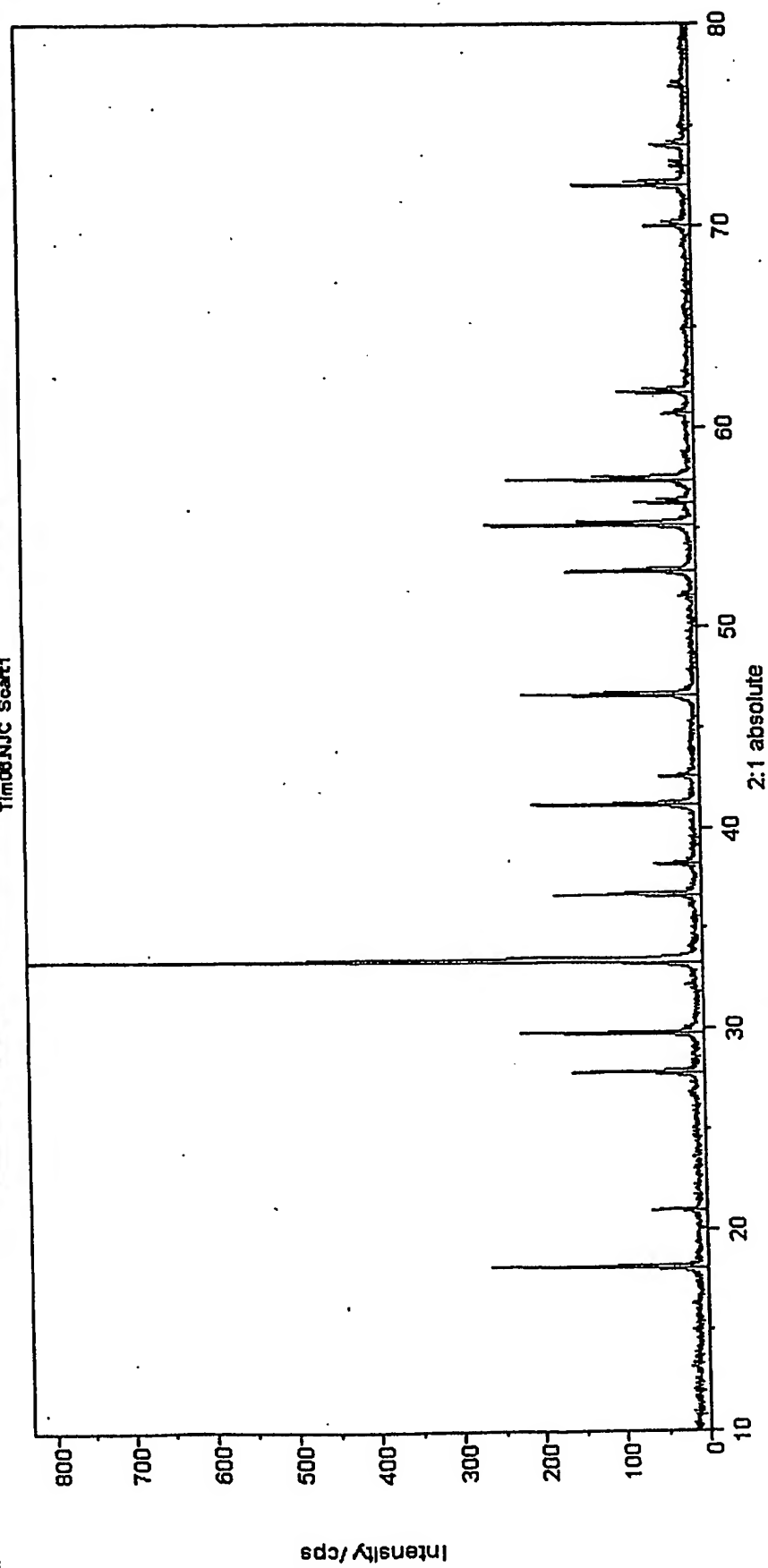


FIG. 13

Tim08NJC Scan1



33- 40 (chem.)Aluminum Yttrium Oxide [Al5 Y3 O12]

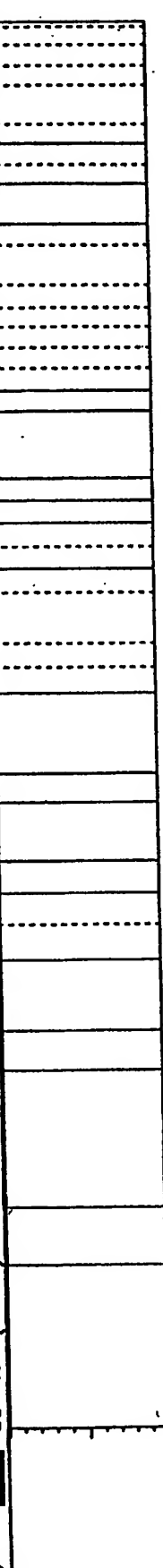


FIG. 14

Jemima172NJC Scat1

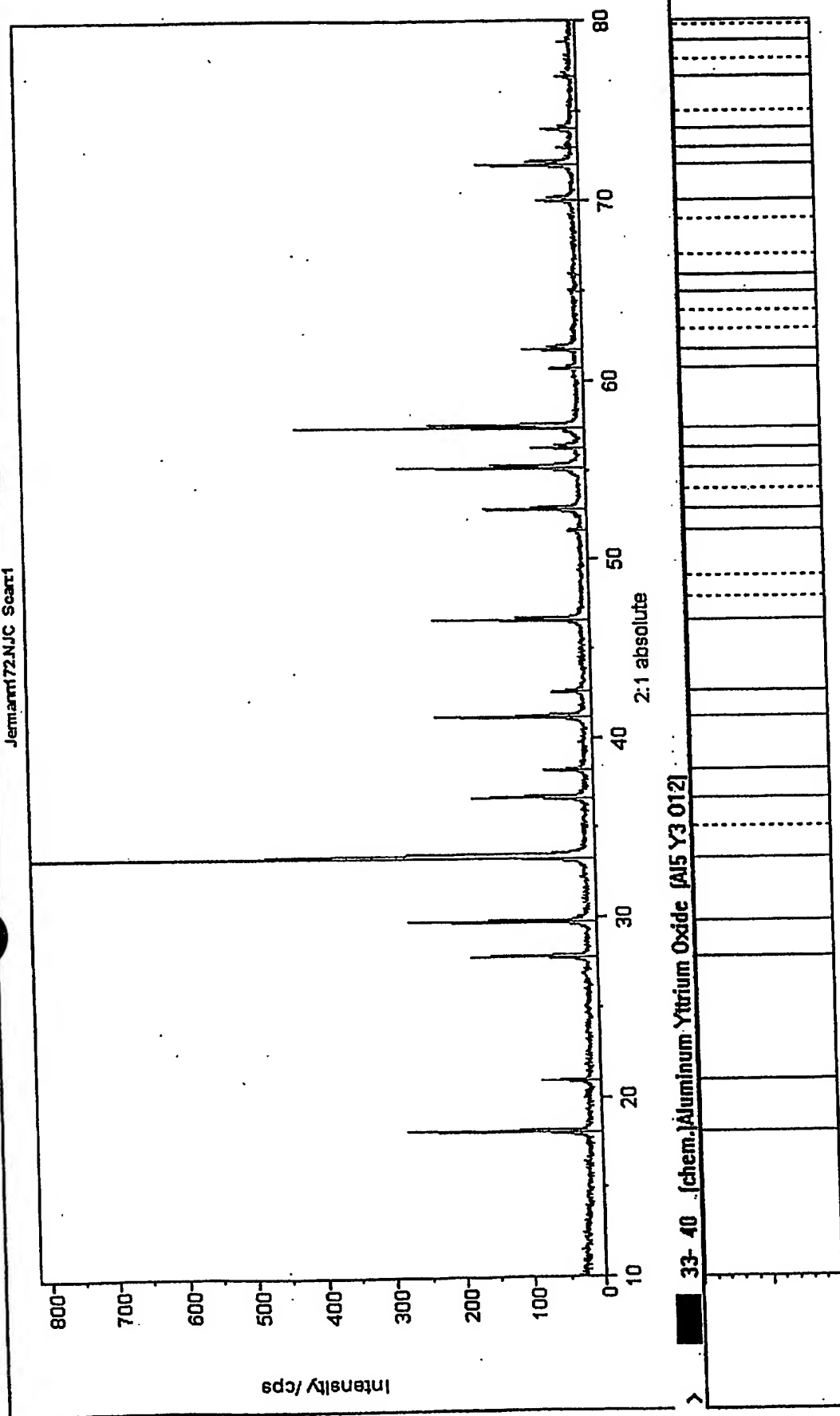


FIG. 15

Messzeit/Schritt [s]: 1

Schrittweite [°]: 0.01

Winkelbereich [°2 θ]: 10-80
Probe: Y(Al₄Si_{0.5})G:Ce

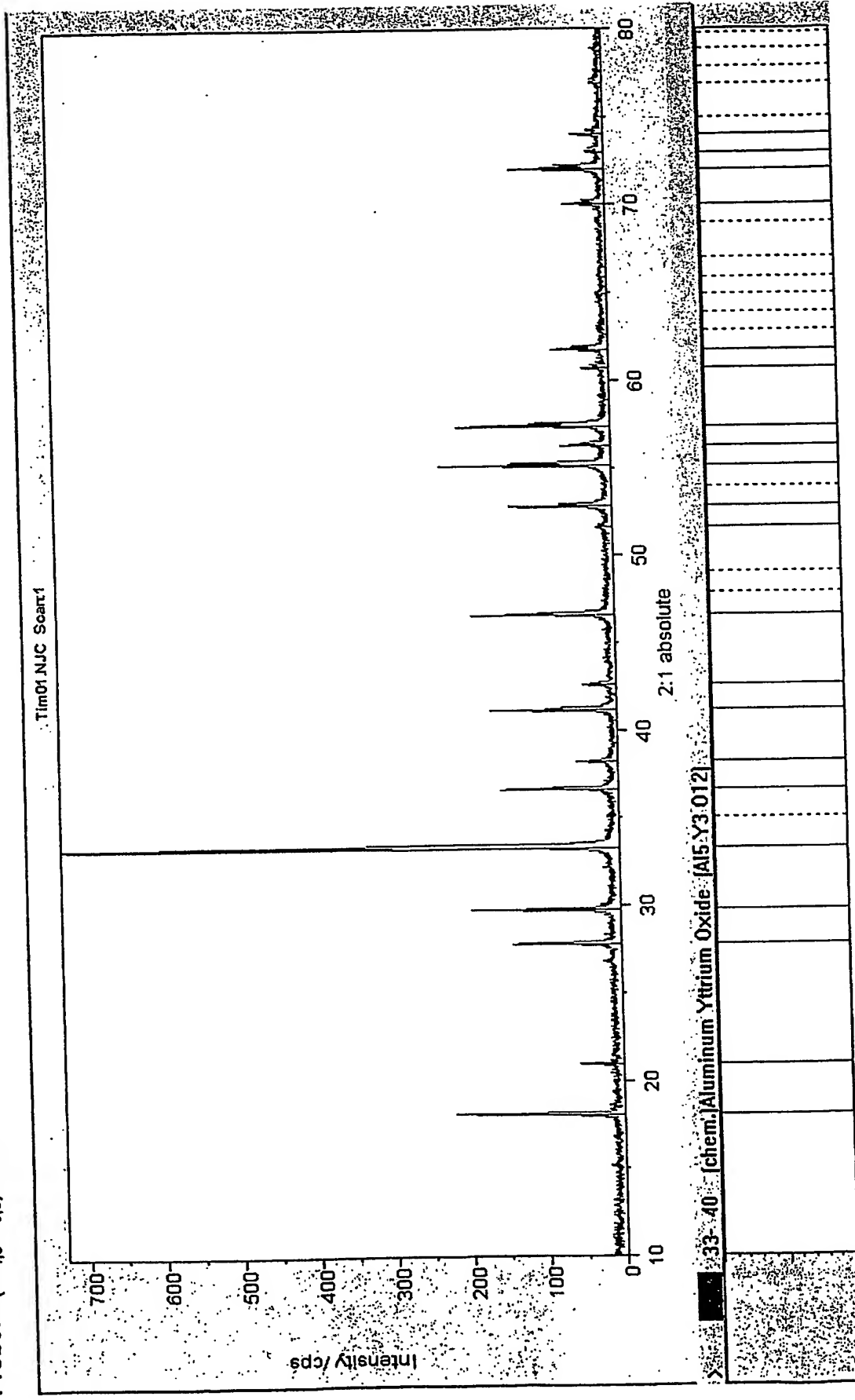


FIG. 16

Messzeit/Schritt [s]: 1

Schrittweite [°]: 0.01

Winkelbereich [°2 θ]: 10-80

Probe: $\text{Y}_{2.88}\text{Ce}_{0.12}\text{Al}_{2.75}\text{Ga}_2\text{Si}_{10.25}\text{O}_{11.75}\text{N}_{0.25}$

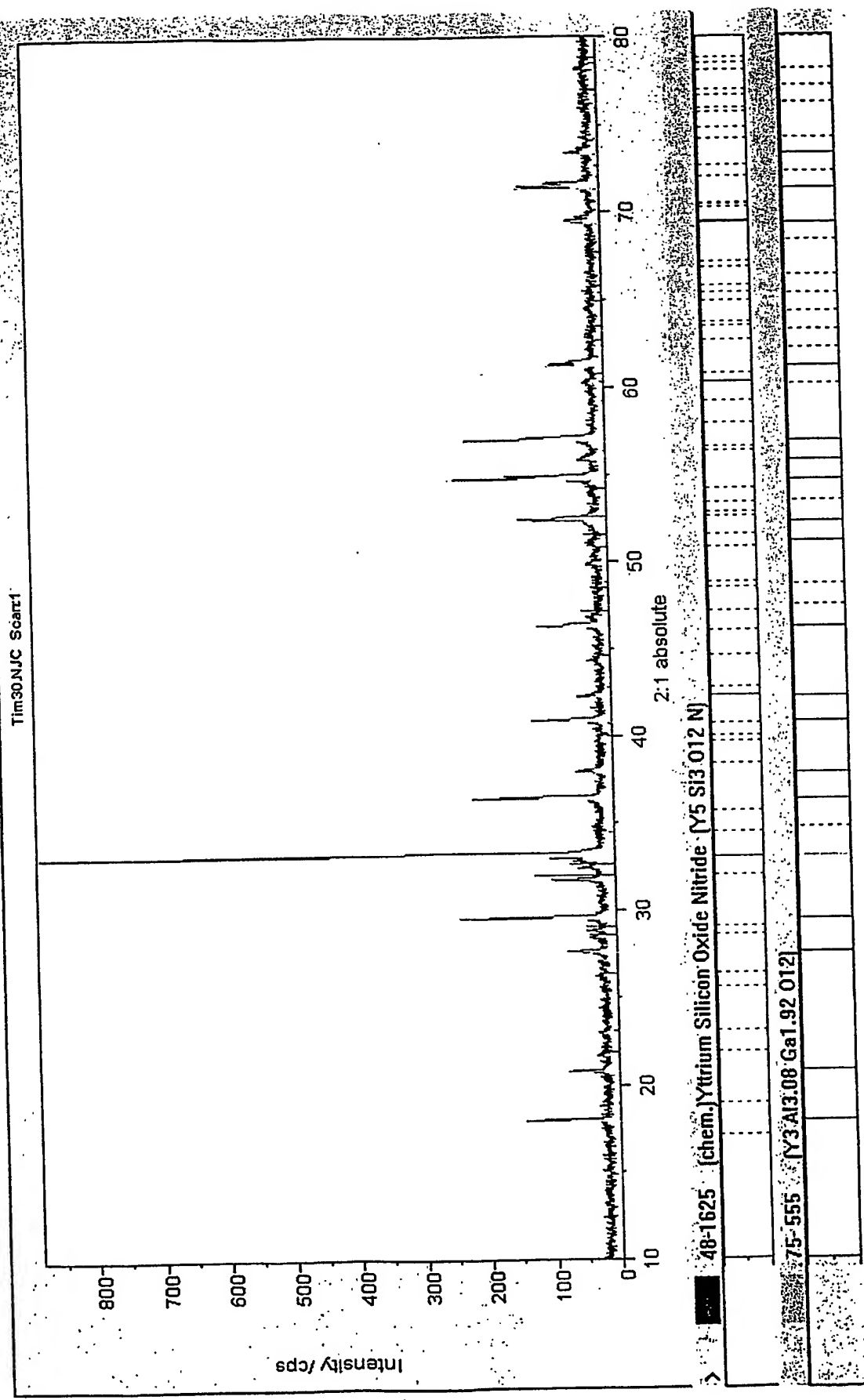


FIG. 17

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE04/002756

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 60 546.0
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 21 February 2005 (21.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse